

**PREPARATION OF POLYESTER**

Patent Number: JP55116722  
Publication date: 1980-09-08  
Inventor(s): OGUCHI MASAKATSU; others: 03  
Applicant(s): TOYOBO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP55116722  
Application Number: JP19790025890 19790305  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G63/22; C08G63/36  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a polyester having improved color, thermal stability, and operating efficiency in molding in a short time, by using a specific catalyst in the direct polymerization.

**CONSTITUTION:** An aromatic dicarboxylic acid is esterified with a glycol in the presence of (A) an antimony and/or a germanium compounds, (B) a cobalt compound, (C) a bivalent metallic compound consisting of magnesium, calcium, manganese, and zinc, and (D) a phosphorus compound in a molar amount of 0.7-5 times that of the total (B) and (C). The reaction mixture is then polycondensed. The preferred amounts of (A), (B), and (C) are 0.01-0.1mol%, 0.001-0.02 mol%, and 0.002-0.05mol%, based on the dicarboxylic acid, respectively.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—116722

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 63/22  
63/36

識別記号

庁内整理番号  
6505—4 J  
6505—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリエステルの製造方法

⑯ 特 願 昭54—25890

⑰ 出 願 昭54(1979)3月5日

⑱ 発 明 者 大口正勝

大津市本堅田町1300番地の1

⑲ 発 明 者 井桁規矩二

大津市本堅田町1300番地の1

⑳ 発 明 者 橋本博

大津市坂本穴太町727番地

㉑ 発 明 者 鎌谷博善

大津市本堅田町1300番地の1

㉒ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2丁目1番9号

明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル製造方法

2 特許請求の範囲

芳香族ジカルボン酸とグリコールとをエステル化し、ついで重合させてポリエステルの製造する方法において、(1)アンチモン化合物および/またはゲルマニウム化合物と、(2)コバルト化合物、(3)マグネシウム、カルシウム、マンガンおよび亜鉛からなる二価金属化合物の一種または二種以上、および(4)上記のコバルト化合物と二価金属化合物の合計使用量に対して0.7から5倍モル量のリン化合物との存在下にエステル化反応を行い、ついで重合反応することを特徴とするポリエステルの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、芳香族ジカルボン酸とグリコールとを出発物質とする直接重合法により

色調と熱安定性に優れ、成形時の操業性が大きく改善されたポリエステルの、短時間で製造する方法に関する。

現在、工業的に製造されているポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレートは合成繊維やフィルムとして非常に有用である。その製造コストを下げる方法として、低純度で低価格の芳香族ジカルボン酸を用いることが有用であるが、この場合には得られたポリエステルが黄色から黄褐色に着色するという欠点がある。この対策として従来よりポリエステルの製造段階でコバルト化合物を用い、コバルトの青味付け効果によつて見掛けの白度を上げることが行われている。

しかしながらコバルト化合物を添加したポリエステルの色調は、ハンター値のL値が下つて青味付け効果を示すものの、L値も下り明るさ、ないしは透明感が損われ、真の白度向上にはなり難いという欠点がある。このハンター値のL値低下は、コバルト化合物に、一定条件下でリン化合物を併用すると改善される傾向を示すが、白度向上には

なお不充分である。

一方、ポリエステルを製造に際しては、生成反応を触媒の存在下に行うのが一般的であり、すでに多くの金属化合物が触媒として知られている。なかでもアンチモン化合物やゲルマニウム化合物は、重縮合反応触媒として有用であるが、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を触媒として用いた場合、さらにこれらの触媒とともにポリエステルの安定剤として一般に利用されるリン化合物を併用した場合に、紡糸や成膜の工程でフィルター通過圧の上昇が激しく、また紡糸や成膜口金のポリマー吐出部周辺に異物が堆積して、ポリマーの正常吐出を妨げ、製品の均一性や糸切れをもたらしなど、生産上の大きな問題が生じてくる。

本発明者らは、ポリエステルの品質および生産性に関するこれらの問題点を改善し、高品質で良好な成形操作性を示すポリエステルの、短時間に製造することを目的として鋭意検討し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、芳香族ジカルボン酸とグリ

— 3 —

知られていない。しかし本発明者らは、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物がエステル化反応を促進し、コバルト化合物および、またはマグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛からなる二価金属化合物と所定量のリン化合物を併用すると、不溶性異物やDEQのごとき副生成物が少なく、エステル化反応がさらに促進されること、ポリマー成形時の通過圧上昇や、ポリマー吐出口金部への異物堆積も著しく少なくなることを知った。

この理由は明らかではないが、アンチモンまたはゲルマニウムとコバルト、他の二価金属およびリンが独特の化合物を形成し、この化合物がポリマーと相溶性の高い触媒として作用していることも考えられる。

本発明にいう芳香族ジカルボン酸としては、具体的にテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。なおジカルボン酸として、飽和、ア

— 5 —

コールとをエステル化し、ついで重縮合させてポリエステルを製造する方法において、(1)アンチモン化合物および/またはゲルマニウム化合物と(2)コバルト化合物(3)マグネシウム、カルシウム、マンガンおよび亜鉛からなる二価金属化合物の一種または二種以上および(4)上記のコバルト化合物と二価金属化合物の合計使用量に対して0.7から5倍モル量のリン化合物との存在下にエステル化反応を行い、ついで重縮合反応することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

コバルト化合物に加えてマグネシウム、カルシウム、マンガンまたは亜鉛からなる群より選ばれた二価金属化合物とリン化合物を併用する本発明の方法によつて、はじめて明るく透明感がある青味づけがなされ、真の白度向上がもたらされる。またコバルト化合物の添加量が少なくても顕著な色調改善ができる。

アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物は、従来より優れた重縮合触媒として知られているものの、エステル化触媒としての作用は、ほとんど

— 4 —

ジビン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂肪族ジカルボン酸を少量併用してもよい。

グリコールとしては、具体的にエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールA、ヒドロキノンなどが挙げられる。

アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三塩化アンチモン、三フッ化アンチモン、リン酸アンチモン、酢酸アンチモン、安息香酸アンチモン、アンチモンエチレングリコラート、アンチモンエトキシド、アンチモンブトキシドなどである。

ゲルマニウム化合物としては、酸化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウム、リン酸ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムブトキシドなどが挙げられる。

アンチモン化合物および/またはゲルマニウム

— 6 —

化合物の使用量は、ポリエステルジカルボン酸成分に対して、金属原子として0.003から0.5モル量、好ましくは0.01から0.1モル量である。0.003モル量より少ないと、触媒としての反応促進効果がなく、0.5モル量より多いと、副反応が多くなり、着色や軟化点降下が起こる。

コバルト化合物としては、ハロゲン化コバルト、有機および無機酸のコバルト化合物、これらの錯塩化合物など広い範囲の化合物を挙げることができる。具体的には、塩化コバルト、酢酸コバルト、ギ酸コバルト、テレフタル酸コバルト、安息香酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルトアンモニウム錯塩などの化合物であるが、特に二価のコバルト化合物が好ましい。

コバルト化合物の使用量は、原料ジカルボン酸やグリコールの品質、目的とする色調や、一緒に反応系に添加される金属化合物やリン化合物の量によつて異なるが、一般には、ジカルボン酸成分に対して0.0005から0.05モル量であり、さらに好ましくは0.001から0.02モル量である。

- 7 -

の増加などにより、色調、操業性ともかえつて悪くなる。

二価金属化合物の一種または二種以上が用いられるが、二価金属化合物としてマグネシウム、カルシウムあるいはマンガン化合物をコバルト化合物とともに用いたときは、ポリマー白度を向上させる効果が特に大きく、低純度のジカルボン酸を用いても、色調の改善されたポリエステルを得ることができる。

本発明に用いられるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスフィン酸およびそれらの誘導体、ホスフィンオキシド、ホスフィンがあげられる。具体的な例としては、上記の各酸の他にトリメチルホスフエート、トリブチルホスフエート、トリフェニルホスフエート、トリブチルホスフィン、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホスフィン、フェニルホスホン酸、ジメチルフェニルホスホン酸、ジエチルホスホノ-エチルアセテート、3-ジメチルホスホノ-メチルプロピオネート、

- 9 -

特開昭55-116722(3)

0.0005モル量より少ない使用量では、青味づけ効果がほとんど発現せず、0.05モル量より多い使用量では、ポリマー色調が青黒くなり、ポリマーの熱安定性も低下する。

二価金属化合物、すなわちマグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛化合物としては、それぞれの酢酸塩、蓚酸塩、コハク酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩のごとき有機酸の塩、炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩のごとき無機酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物のごときハロゲン化物、その他水酸化物などが挙げられる。

これら二価金属化合物の使用量は、上記のコバルト化合物使用量に対して0.2から10倍モル量、ジカルボン酸成分に対して0.0005から0.1モル量である。さらに好ましくは、色調の面からコバルト化合物に対して0.5から8倍モル量、成形時の操業性の面からは、ジカルボン酸に対して0.002から0.05モル量である。ここに示す下限量より少なければ、色調改善効果も成形時操業性の向上もほとんどなく、上限量より多いと副反応

- 8 -

5-ジエチルホスホノ-エチルプロピオネート、9,10-ジヒドロ-10-オキシ-9-オキサ-10-ホスファアフェナンスレン-10-オキサイド、フェニル亜ホスホン酸、9,10-ジヒドロ-10-オキシ-9-オキサ-10-ホスファアフェナンスレン、9,10-ジヒドロ-10-エトキシ-9-オキサ-10-ホスファアフェナンスレン、ジフェニルホスフィン酸、エチルジメチルホスフィネート、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどがあげられる。これらのリン化合物のうち、とくに分子構造中にP-O-R基(ここでRは水素またはアルキル基、アルキルアリル基またはアリル基を意味する)を有する化合物が好ましい。リン化合物の添加量は、エステル化反応の触媒として用いた二価金属化合物に対して0.7から5倍モル量、好ましくは1から3倍モル量である。リン化合物の添加量が二価金属化合物に対して0.7倍モル量より少ないときは、二価金属化合物によると思われる副反応が目立ちDEOなどの副生成物

- 10 -

の量が著しく多くなりポリマー白度も低くなる。また成形時の操業性は、ほとんど改 されない。また3倍モル量より多いときは、過剰のリン化合物に原因すると考えられる副反応が強く起つてDEOなどが多くなり、紡糸口金での異物の堆積や、糸切れなどが顕著になつてくる。

本発明においては、上記のアンチモン化合物およびまたはゲルマニウム化合物と、二価金属化合物およびリン化合物は、エステル化反応時に反応系に添加される。添加の時期はエステル化反応を開始する前から、エステル化反応率(エステル化率)が50%になるまでの段階であり、とくにエステル化反応の開始前が好ましい。各化合物の添加の順序は、とくに限定されるものではない。またエステル化反応は、加圧系であつても、実質的な常圧系であつてもよい。

以上本発明方法を採用することによつて、不溶性の異物やDEOのごとき副生成物が少なく、白度が著しく高いポリエステルが短時間で得られ、紡糸、成膜などの成形に当つては、圧過圧の急上昇

- 11 -

の色差計によりL値とb値の測定をした。L値が高いほど白度の高い明るい色調で、b値が高いほど黄色味が強い色調である。

#### 実施例1~4

D-ホルミル安息香酸を275 ppm含有するテレフタル酸(TPA)100部とエチレングリコール(EG)55部、三酸化アンチモン0.04部、酢酸コバルト-4水塩0.0045部と、マグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛の二価金属酢酸塩から選んだ一種をそれぞれ酢酸コバルトに対して2倍モル量およびトリメチルホスファート(TMFA)0.015部とによつてエステル化した、エステル化率90%の生成物を貯留分とし、これにエステル化のときと同じ組成のTPA、エチレングリコール、三酸化アンチモン、酢酸コバルト、二価金属酢酸塩およびTMFAからなる組成物を、TPAとして200部に相当する量添加して、窒素雰囲気下、圧力を2.5 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度240℃にてエステル化反応をした。75から80分間反応させて、エステル化率90%の生成物を得た。

- 13 -

特開昭55-116722(4)

や、ポリマー吐出度での異物堆積および糸切れなどが抑制されて、操業上の問題点が著しく改善されるので、経済的にきわめて有利に、高品質のポリエステル製品を製造することができる。

なお、本発明の実施に当つては、本発明の効果を増大しない範囲でチタン化合物、タングステン化合物、錫化合物などの公知の反応触媒を併用してもよい。また二酸化チタンのごとき触消し剤や色調整剤、平滑剤、帯電防止剤、親水化剤や触媒化剤などの添加剤を併用してもよい。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。実施例中の部は、すべて重量部を意味する。エステル化反応率(エステル化率)は、反応生成物中に残存するカルボキシル基の量と、反応生成物のケン化価とから求めた。極限粘度(η)は、ポリマーを0-クロロフェノールに溶解し、30℃で測定した。ポリマー中のDEO量はポリマーをメタノールで分解しガスクロマトグラフィーによつて、エチレングリコールに対するモル比として測定した。ポリマー色調については、ハンター型

- 12 -

TPAの200部に相当するエステル化反応生成物を、220℃の重縮合反応器に移し、220℃から275℃まで45分かけて昇温しつつ、反応系の圧力を徐々に下げて0.05 mmHgにし、さらに275℃、0.05 mmHgで約80分間重縮合反応を行つた。得られたポリエチレンテレフタレートは、一定のサンド構造を有する濾過層をつけた紡糸機により、紡糸温度288℃で紡糸した。エステル化時間とポリマーの特性値および紡糸時の圧上上昇率を表1に示す。なお、ポリマー中に残存するリンの量を、モリブデン酸アンモン比色法で定量分析したところ、各ポリマーに仕込量の90から98%に当るリンが存在していることがわかつた。

比較のため以下に示す方法でポリマーをつくり、紡糸をした。これらの結果も表1に併せて示す。

#### 比較例 1

エステル化反応はTPAとEGのみで行い、三酸化アンチモンをTPA100部に対して0.04部の割合で添加したのち重縮合した以外は、実施例1~4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得

- 14 -

た。

#### 比較例 2

酢酸コバルト、二価金属化合物およびTMPAを使用せず、三酸化アンチモンのみ存在下に実施例1~4と同様にエステル化および重合を行つてポリエチレンテレフタレートを得た。

#### 比較例 3

酢酸コバルト以外の二価金属を使わず、TMPAはTPA 100部に対して0.008部とした以外は実施例1~4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。

#### 比較例 4

TMPAを使わず、二価金属化合物として酢酸マンガンの4水塩をTPA 100部に対して0.0089部を用いた以外は、実施例1~4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。

#### 比較例 5

二価金属として酢酸マンガンの4水塩を所定量用い、TMPAはTPA 100部に対して0.083部(コバルトとマンガンに対して7倍モル量)を用いた以

特開昭55-116722(5)

外は、実施例1~4と同様にポリエチレンテレフタレートを得た。

- 16 -

- 16 -

表 1

三酸化アンチモン	コバルト以外 の二価金属 (モル比)	コバルトと二価金属 (モル比)	エステル化率 90%に達する エステル(%)	( $\eta$ )	DEG (%)	L値	D値	重合上昇率 (%/cd・日)
実施例1	エステル化	9/18	80	0.631	2.17	66	0.0	1.0
2	2	2	78	0.633	2.16	67	-0.8	0.9
3	3	3	77	0.632	2.17	66	0.0	0.8
4	4	4	73	0.630	2.19	68	2.3	0.8
比較例1	5	0/0	90	0.631	2.19	62	2.7	2.5
2	6	2	88	0.630	2.20	62	2.6	2.8
3	7	3/6	77	0.632	2.18	59	0.8	1.6
4	8	9/0	76	0.629	2.25	54	3.8	2.3
5	9	9/63	81	0.629	2.27	63	3.0	3.0

表1より明らかなように、本発明の方法によつて得たポリマーの色調は優れており、紡糸時の操業性も良好であることがわかる。

#### 実施例 5

三酸化アンチモンの代わりに二酸化ゲルマニウムを、TPA 100部に対して0.03部の割合で用い、二価金属として酢酸カルシウムの1水塩を用いた以外は実施例1~4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。ポリマーの( $\eta$ )は0.630、DEG 2.6%、L値73、D値-1.0であつた。実施例1~4と同様に紡糸したときの重合上昇率は1.0 %/cd・日で良好な操業性であつた。

#### 比較例 6

酢酸コバルト、二価金属化合物およびTMPAは用いずに、二酸化ゲルマニウムのみの存在下で実施例5と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。このポリマーの( $\eta$ )は0.631、DEG 3.2%、L値70、D値1.7で、紡糸時の重合上昇率は2.1 %/cd・日であつた。

特許出願人 東洋 紡株式会社

- 16 -